

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003 年 7 月 10 日 (10.07.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/056393 A1

- (51) 国際特許分類: G03F 7/40, H01L 21/027 (72) 発明者; および
(21) 国際出願番号: PCT/JP02/13601 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 新堀 博 (SHIN-BORI, Hiroshi) [JP/JP]; 〒210-0924 神奈川県 川崎市 幸区塚越 4-3 5 1 Kanagawa (JP). 菅田 祥樹 (SUG-ETA, Yoshiki) [JP/JP]; 〒234-0055 神奈川県 横浜市 港南区日野南 5-6-1 0 Kanagawa (JP).
(22) 国際出願日: 2002 年 12 月 26 日 (26.12.2002)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語 (74) 代理人: 長谷川 洋子 (HASEGAWA, Yoko); 〒103-0013 東京都 中央区 日本橋人形町 2-2-3 堀口ビル 4 0 3 号 長谷川特許事務所 Tokyo (JP).
(30) 優先権データ:
特願 2001-397569
2001 年 12 月 27 日 (27.12.2001) JP (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ,
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東京応化工業株式会社 (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒211-0012 神奈川県 川崎市 中原区中丸子 1 5 0 番地 Kanagawa (JP).

/続葉有/

(54) Title: COATING MATERIAL FOR PATTERN FINENESS ENHANCEMENT AND METHOD OF FORMING FINE PATTERN WITH THE SAME

(54) 発明の名称: パターン微細化用被覆形成剤およびそれを用いた微細パターンの形成方法

(57) Abstract: A coating material for pattern fineness enhancement which is used for forming a fine pattern by a method comprising applying it to a substrate having photoresist patterns, narrowing the distance between the photoresist patterns based on the heat shrinkage of the coating, and then substantially completely removing the coating, characterized by comprising (a) a water-soluble polymer and (b) a water-soluble crosslinking agent having at least one nitrogen atom in the structure; and a method of forming a fine pattern with the coating material. The coating material has the excellent ability to control pattern dimensions and can give a fine pattern having a satisfactory profile and satisfying requirements for a semiconductor device.

(57) 要約:

ホトレジストパターンを有する基板上に被覆され、その熱収縮作用を利用してホトレジストパターン間の間隔を狭小せしめた後、当該被覆を実質的に完全に除去して微細パターンを形成するために使用される被覆形成剤であって、(a) 水溶性ポリマーと、(b) その構造中に少なくとも1個の窒素原子を有する水溶性架橋剤を含有することを特徴とするパターン微細化用被覆形成剤、および該被覆形成剤を用いた微細パターンの形成方法を開示する。本発明により、パターン寸法の制御性に優れるとともに、良好なプロフィールおよび半導体デバイスにおける要求特性を備えた微細パターンを得ることができる被覆形成剤およびこれを用いた微細パターン形成方法が提供される。

WO 03/056393 A1



TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA,
ZM, ZW.

添付公開書類:

— 国際調査報告書

- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

パターン微細化用被覆形成剤およびそれを用いた微細パターンの形成方法

5 技術分野

本発明はホトリソグラフィ技術分野におけるパターン微細化用被覆形成剤およびそれを用いた微細パターンの形成方法に関する。さらに詳しくは、近年の半導体デバイスの集積化、微小化に対応し得るパターン微細化用被覆形成剤およびそれを用いた微細パターンの形成方法に関する。

10

背景技術

半導体デバイス、液晶デバイス等の電子部品の製造においては、基板にエッチングなどの処理を施すに際し、活性放射線に感応するいわゆる感放射線ホトレジスト組成物を用いて基板上に被膜（ホトレジスト層）を設け、次いでこれを活性放射線で選択的に照射して露光し、現像処理を行って、ホトレジスト層を選択的に溶解除去して基板上に画像パターン（ホトレジストパターン）を形成し、これを保護層（マスクパターン）として基板にホールパターン、トレンチパターン等のコンタクト用パターンなどの各種パターンを形成するホトリソグラフィ技術が用いられている。

20 近年、半導体デバイスの集積化、微小化の傾向が高まり、これらパターンの形成についても微細化が進み、現在パターン幅 $0.20\ \mu\text{m}$ 以下の超微細加工が要求されており、マスクパターン形成に用いられる活性光線も、KrF、ArF、 F_2 エキシマレーザー光や、電子線などの短波長の照射光が利用され、マスクパターン形成材料としてのホトレジスト材料についても、これらの照射光に対応した物性をもつものの研究・開発が行われている。

25 このように新規なホトレジスト材料開発による超微細化対応策に加え、ホトレジスト材料の延命化を図るという点から、既存のホトレジスト材料を用いて、パターン形成プロセスに改良を加えることで、ホトレジスト材料のもつ解像度の限

界を超える技術の研究・開発も行われている。

例えば、特開平5-166717号公報では、基板上に塗布したパターン形成用レジストに抜きパターンを形成した後、該パターン形成用レジストとミキシングするミキシング生成用レジストを基板全面に塗布した後、ベークして、ミキシング層をパターン形成用レジスト側壁～表面に形成し、前記ミキシング生成用レジストの非ミキシング部分を除去して、上記ミキシング層寸法分の微細化を図った抜きパターン形成方法が開示されている。また特開平5-241348号公報では、酸発生剤を含有するレジストパターンを形成した基板上に、酸の存在下で不溶化する樹脂を被着した後、熱処理し、前記樹脂にレジストから酸を拡散させて樹脂とレジストパターン界面付近に一定厚さのレジストを形成した後、現像して、酸の拡散がされていない樹脂部分を除去することにより、上記一定の厚さ寸法分の微細化を図ったパターン形成方法が開示されている。

しかしながらこれらの方法は、レジストパターン側壁に形成される層の厚さのコントロールが難しく、ウェーハ面内の熱依存性が十数nm/℃程度と大きく、現在の半導体デバイスの製造で用いられる加熱装置ではウェーハ面内を均一に保つことが非常に困難であり、パターン寸法のバラツキの発生を抑制することができない。また、ミキシング層を設けたことによるディフェクト（パターン欠陥）が生じやすく、この場合の不具合解決は非常に難しいという問題がある。

一方、レジストパターンを熱処理等で流動化させパターン寸法を微細化する方法も知られている。例えば特開平1-307228号公報では、基板上にレジストパターンを形成した後、熱処理を行い、レジストパターンの断面形状を変形させることにより、微細なパターンを形成する方法が開示されている。また特開平4-364021号公報では、レジストパターンを形成した後、その軟化温度の前後に加熱し、レジストの流動化によりそのパターン寸法を変化させて微細なパターンを形成する方法が開示されている。

これらの方法は、ウェーハ面内の熱依存性は数nm/℃程度であり、この点での問題点は少ないものの、熱処理によるレジストの変形・流動のコントロールが困難なため、ウェーハ面内で均一なレジストパターンを設けることが難しいとい

う問題がある。

上記方法をさらに発展させた方法として、例えば特開平 7-45510 号公報では、基板上にレジストパターンを形成した後、基板上に前記レジストパターンの流動しすぎを防止するためのストッパとしての樹脂を形成し、次いで熱処理し、
5 レジストを流動化させてパターン寸法を変化させた後、樹脂を除去して微細なパターンを形成する方法が開示されている。そして上記樹脂として、具体的にはポリビニルアルコールを用いているが、ポリビニルアルコールは、水に対する溶解性が不十分のため、水洗で完全に除去することが難しく、良好なプロフィルのパターンの形成が難しく、また経時安定性の面でも必ずしも満足し得るものとはいえない。
10

なお、特開 2001-281886 号公報には、水溶性樹脂を含有するレジストパターン縮小化材料からなる酸性被膜をレジストパターン表面に被覆した後、レジストパターン表面層をアルカリ可溶性に転換し、次いで該表面層と酸性被膜をアルカリ性溶液で除去して、レジストパターンを縮小させる方法が開示され、
15 また、特開 2002-184673 号公報には、基板上にレジストパターンと、該レジストパターン上に水溶性膜形成成分を含む塗膜を形成し、これらレジストパターンと塗膜を熱処理した後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に浸水させて、ドライエッチング工程を経ることなく微細化レジストパターンを形成する方法が開示されているが、これらはいずれもレジストパターン自体を微細化する方法であり、本願発明とその目的が全く異なる。
20

発明の開示

本発明は、特に被覆形成剤を用いたパターンの微細化において、フォーカスマージンを維持したままホトレジストパターンを微細化することができるなど、パターン寸法の制御性に優れる特性を有するとともに、良好なプロフィルおよび半
25 導体デバイスにおける要求特性を備えた微細パターンを得ることができる被覆形成剤およびこれを用いた微細パターン形成方法を提供することを目的とする。

上記課題を解決するために本発明は、ホトレジストパターンを有する基板上に

- 被覆され、その熱収縮作用を利用してホトレジストパターン間の間隔を狭小せしめた後、当該被覆を実質的に完全に除去して微細パターンを形成するために使用される被覆形成剤であって、(a) 水溶性ポリマーと、(b) その構造中に少なくとも1個の窒素原子を有する水溶性架橋剤を含有することを特徴とするパターン
- 5 微細化用被覆形成剤を提供する。

上記において、(a) 成分としてアクリル系ポリマー、ビニル系ポリマー、およびセルロース系ポリマーの中から選ばれる少なくとも1種を用いるのが好ましい。

また、(b) 成分としてトリアジン系誘導体、グリコールウリル誘導体、および尿素系誘導体の中から選ばれる少なくとも1種を用いるのが好ましい。

- 10 また本発明は、ホトレジストパターンを有する基板上に、上記パターン微細化用被覆形成剤を被覆した後、熱処理により該被覆形成剤を熱収縮させ、この熱収縮作用によりホトレジストパターン間の間隔を狭小せしめ、次いで上記パターン微細化用被覆形成剤を実質的に完全に除去する工程を含む、微細パターンの形成方法を提供する。
- 15 上記において、熱処理を、基板上のホトレジストパターンに熱流動を起させない温度で行うのが好ましい。

発明を実施するための最良の形態

- 本発明のパターン微細化用被覆形成剤は、ホトレジストパターンを有する基板上を被覆するためのものであって、加熱による該被覆形成剤の熱収縮作用によってホトレジストパターンを幅広・広大ならしめ、これにより上記ホトレジストパターン間の間隔、すなわちホトレジストパターンにより画定されるホールパターン、トレンチパターンなどのパターンの広さや幅、を狭小ならしめた後、当該被覆を実質的に完全に除去して、微小なパターンを形成するのに用いられるもので
- 20 ある。
- 25

ここで「被覆を実質的に完全に除去して」とは、該被覆形成剤の熱収縮作用を利用してホトレジストパターン間隔を狭小せしめた後、ホトレジストパターンとの界面に、該被覆形成剤を有意な厚さ分残存させることなく、すべて除去し切ると

いうことを意味するものである。したがって本発明では、該被覆形成剤をホトレジストパターン界面付近に一定厚さ残存させて該残存所定厚さ分だけパターンを微細化する等の方法は含まない。

- かかる本発明のパターン微細化用被覆形成剤は、(a) 水溶性ポリマーと、(b) 5 その構造中に少なくとも 1 個の窒素原子を有する水溶性架橋剤を含有する。

上記 (a) 成分としての水溶性ポリマーは、室温で水に溶解し得るポリマーであればよく、特に制限されるものでないが、本発明ではアクリル系ポリマー、ビニル系ポリマー、およびセルロース系ポリマーの中から選ばれる少なくとも 1 種を含む構成とするのが好ましい。

- 10 アクリル系ポリマーとしては、例えば、アクリル酸、アクリル酸メチル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、N, N-ジメチルアクリルアミド、N, N-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、N, N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N, N-ジエチルアミノエチルメタクリ
15 レート、N, N-ジメチルアミノエチルアクリレート、アクリロイルモルホリン等のモノマーを構成成分とするポリマーまたはコポリマーが挙げられる。

ビニル系ポリマーとしては、例えば、N-ビニルピロリドン、ビニルイミダゾリジノン、酢酸ビニル等のモノマーを構成成分とするポリマーまたはコポリマーが挙げられる。

- 20 セルロース系ポリマーとしては、例えばヒドロキシプロピルメチルセルロースフタレート、ヒドロキシプロピルメチルセルロースアセテートフタレート、ヒドロキシプロピルメチルセルロースヘキサヒドロフタレート、ヒドロキシプロピルメチルセルロースアセテートサクシネート、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルセルロール、セルロール
25 アセテートヘキサヒドロフタレート、カルボキシメチルセルロース、エチルセルロース、メチルセルロース等が挙げられる。

中でも、pH調整が容易であるという点からアクリル系ポリマーが最も好ましい。さらには、アクリル系ポリマー以外の水溶性ポリマー（例えば、上記ビニル

系ポリマー、セルロース系ポリマー) とのコポリマーとすることが、加熱処理時にホトレジストパターンの形状を維持しつつ、ホトレジストパターン間隔の収縮効率を高くすることができるという点から好ましい。(a) 成分は1種または2種以上を用いることができる。

- 5 (a) 成分は、コポリマーとして用いた場合、構成成分の配合比は特に限定されるものでないが、特に経時安定性を重視するなら、アクリル系ポリマーの配合比を、それ以外の他の構成ポリマーよりも多くすることが好ましい。なお、経時安定性の向上は、アクリル系ポリマーを上記のように過多に配合する以外に、p
10 ートルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸等の酸性化合物を添加することにより解決することも可能である。

(a) 成分の配合量は、使用上必要十分な膜厚とするためには、本発明被覆形成剤(固形分)中、1~99質量%程度とするのが好ましく、より好ましくは40~99質量%程度であり、特に65~99質量%程度である。

- 15 上記(b)成分としての水溶性架橋剤は、その構造中に少なくとも1個の窒素原子を有する。このような水溶性架橋剤としては、少なくとも2個の水素原子がヒドロキシアシル基および/またはアルコキシアシル基で置換された、アミノ基および/またはイミノ基を有する含窒素化合物が好ましく用いられる。これら含窒素化合物としては、例えばアミノ基の水素原子がメチロール基またはアルコシキメチル基あるいはその両方で置換された、メラミン系誘導体、尿素系誘導体、
20 グアナミン系誘導体、アセトグアナミン系誘導体、ベンゾグアナミン系誘導体、スクシニルアミド系誘導体や、イミノ基の水素原子が置換されたグリコールウリル系誘導体、エチレン尿素系誘導体等を挙げることができる。

- これらの含窒素化合物は、例えば、メラミン系誘導体、尿素系誘導体、グアナミン系誘導体、アセトグアナミン系誘導体、ベンゾグアナミン系誘導体、スクシ
25 ニルアミド系誘導体、グリコールウリル系誘導体、エチレン尿素系誘導体等を、沸騰水中においてホルマリンと反応させてメチロール化することにより、あるいはこれにさらに低級アルコール、具体的にはメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール等と反応させて

アルコキシル化することにより、得ることができる。

これら含窒素化合物の中でも、架橋反応性の点から、少なくとも2個の水素原子がメチロール基、または（低級アルコキシ）メチル基、あるいはその両方で置換されたアミノ基あるいはイミノ基を有する、ベンゾグアナミン系誘導体、グアナミン系誘導体、メラミン系誘導体、グリコールウリル系誘導体、および尿素系誘導体が好ましい。特に、ベンゾグアナミン系誘導体、グアナミン系誘導体、メラミン系誘導体等のトリアジン系誘導体が好ましい。そして、これらはトリアジン環1個あたり、メチロール基または（低級アルコキシ）メチル基を平均3個以上6個未満有するものがより好ましい。

- 10 このような含窒素化合物としては、具体的には、MX-750として市販されトリアジン環1個あたりメトキシメチル基が平均3.7個置換されているメトキシメチル化ベンゾグアナミン、SB-203として市販されているベンゾグアナミン、BX-55Hとして市販されているイソプトキシメチル化ベンゾグアナミン（以上、いずれも三和ケミカル社製）、サイメル1125として市販されているメトキシメチル化エトキシメチル化ベンゾグアナミン（三井サイアナミッド社製）等のベンゾグアナミン系誘導体や、MX-788として市販されているメトキシメチル化メラミン（三和ケミカル社製）、サイメル1141として市販されているメトキシメチル化イソプトキシメチル化メラミン（三井サイアナミッド社製）等のメラミン系誘導体などが挙げられる。また、グリコールウリル系誘導体
- 15
- 20 としては、サイメル1172として市販されているメチロール化グリコールウリル（三井サイアナミッド社製）などが挙げられる。

（b）成分の配合量は、本発明被覆形成剤（固形分）中に1～99質量％程度とするのが好ましく、より好ましくは1～60質量％程度であり、特に1～35質量％程度である。

- 25 本発明のパターン微細化用被覆形成剤は、3～50質量％濃度の水溶液として用いるのが好ましく、5～20質量％濃度の水溶液として用いるのが特に好ましい。濃度が3質量％未満では基板への被覆不良となるおそれがあり、一方、50質量％超では、濃度を高めたことに見合う効果の向上が認められず、取扱い性の

点からも好ましくない。

なお、本発明のパターン微細化用被覆形成剤は、上記したように溶媒として水を用いた水溶液として通常用いられるが、水とアルコール系溶媒との混合溶媒を用いることもできる。アルコール系溶媒としては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、グリセリン、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 2-ブチレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、2, 3-ブチレングリコール等が挙げられる。これらのアルコール系溶媒は、水に対して30質量%程度を上限として混合して用いられる。

- 10 本発明被覆形成剤には、上記(a)成分、(b)成分に加えて、さらに所望により、水溶性アミンや界面活性剤等を配合してもよい。

- 水溶性アミンとしては、25℃の水溶液におけるpKa(酸解離定数)が7.5~13のアミン類が挙げられる。具体的には、例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、2-(2-アミノエトキシ)エタノール、N, N-ジメチルエタノールアミン、N, N-ジエチルエタノールアミン、N, N-ジブチルエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン、N-ブチルエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン等のアルカノールアミン類；ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、プロピレンジアミン、N, N-ジエチルエチレンジアミン、1, 4-ブタンジアミン、N-エチル-エチレンジアミン、1, 2-プロパンジアミン、1, 3-プロパンジアミン、1, 6-ヘキサレンジアミン等のポリアルキレンポリアミン類；2-エチル-ヘキシルアミン、ジオクチルアミン、トリブチルアミン、トリプロピルアミン、トリアリルアミン、ヘプチルアミン、シクロヘキシルアミン等の脂肪族アミン；ベンジルアミン、ジフェニルアミン等の芳香族アミン類；ピペラジン、N-メチル-ピペラジン、メチル-ピペラジン、ヒドロキシエチルピペラジン等の環状アミン類等が挙げられる。中でも、沸点140℃以上(760mmHg)のものが好ましく、例えばモノエタノールアミン、トリエタ
- 15
- 20
- 25

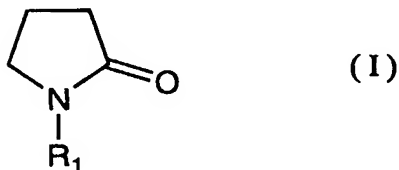
ノールアミン等が好ましく用いられる。水溶性アミンの添加は、不純物発生防止、pH調整等の点において効果的である。

水溶性アミンを配合する場合、被覆形成剤（固形分）に対して0.1～30質量%程度の割合で配合するのが好ましく、特に2～15質量%程度である。0.1質量%未満では経時による液の劣化が生じるおそれがあり、一方、30質量%超ではホトレジストパターンの形状悪化を生じるおそれがある。

界面活性剤としては、特に限定されるものでないが、本発明に含まれる（a）成分に対し溶解性が高く、懸濁を発生しない等の特性が必要である。このような特性を満たす界面活性剤を用いることにより、特に被覆用材料を塗布する際の気泡（マイクロフォーム）発生を抑えることができ、該マイクロフォーム発生と関係があるとされるディフェクトの発生の防止を図ることができる。

上記の点から、N-アルキルピロリドン系界面活性剤、第4級アンモニウム塩系界面活性剤、およびポリオキシエチレンのリン酸エステル系界面活性剤の中から選ばれる少なくとも1種が好ましく用いられる。

N-アルキルピロリドン系界面活性剤としては、下記一般式（I）



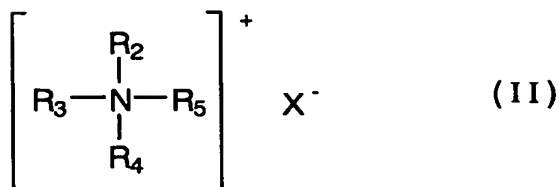
（式中、 R_1 は炭素原子数6以上のアルキル基を示す）

で表されるものが好ましい。

かかるN-アルキルピロリドン系界面活性剤として、具体的には、N-ヘキシル-2-ピロリドン、N-ヘプチル-2-ピロリドン、N-オクチル-2-ピロリドン、N-ノニル-2-ピロリドン、N-デシル-2-ピロリドン、N-デシル-2-ピロリドン、N-ウンデシル-2-ピロリドン、N-ドデシル-2-ピロリドン、N-トリデシル-2-ピロリドン、N-テトラデシル-2-ピロリドン、N-ペンタデシル-2-ピロリドン、N-ヘキサデシル-2-ピロリドン、N-ヘプタデシル-2-ピロリドン、N-オクタデシル-2-ピロリドン等が挙げられる。中でもN-オクチル-2-ピロリドン（「SURFADONE LP100」；ISP

社製)が好ましく用いられる。

第4級アンモニウム系界面活性剤としては、下記一般式 (II)

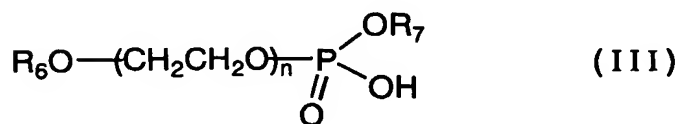


[式中、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 はそれぞれ独立にアルキル基またはヒドロキシアルキル基を示し(ただし、そのうちの少なくとも1つは炭素原子数6以上のアルキル基またはヒドロキシアルキル基を示す); X^- は水酸化物イオンまたはハロゲンイオンを示す]

で表されるものが好ましい。

かかる第4級アンモニウム系界面活性剤として、具体的には、ドデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、トリデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ペンタデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ヘプタデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、オクタデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド等が挙げられる。中でも、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシドが好ましく用いられる。

ポリオキシエチレンのリン酸エステル系界面活性剤としては、下記一般式 (III)



(式中、 R_6 は炭素原子数1~10のアルキル基またはアルキルアシル基を示し; R_7 は水素原子または $(CH_2CH_2O)R_6$ (ここで R_6 は上記で定義したとおり)を示し; n は1~20の整数を示す)

で示されるものが好ましい。

かかるポリオキシエチレンのリン酸エステル系界面活性剤としては、具体的に

は「プライサーフA212E」、「プライサーフA210G」(以上、いずれも第一工業製薬(株)製)等として市販されているものを好適に用いることができる。

界面活性剤を配合する場合、その配合量は、被覆形成剤(固形分)に対して0.1～10質量%程度とするのが好ましく、特に0.2～2質量%程度である。

- 5 界面活性剤を配合することにより、塗布性の向上、面内均一性、パターンの収縮率のバラツキ防止、マイクロフォームの発生防止、ディフェクトの発生防止等を行うことができる。

- 本発明に係る微細パターン形成方法は、ホトレジストパターンを有する基板上に、上記のパターン微細化用被覆形成剤を被覆した後、熱処理により該被覆形成剤を熱収縮させ、この熱収縮作用によりホトレジストパターン間の間隔を狭小せしめ、次いで上記被覆形成剤を除去する工程を含む。
- 10

- ホトレジストパターンを有する基板の作製は、特に限定されるものでなく、半導体デバイス、液晶表示素子、磁気ヘッドあるいはマイクロレンズなどの製造において用いられる常法により行うことができる。例えば、シリコンウェーハ等の基板上に、化学増幅型等のホトレジスト組成物を、スピナーなどで塗布、乾燥してホトレジスト層を形成した後、縮小投影露光装置などにより、紫外線、deep-UV、エキシマレーザー光などの活性光線を、所望のマスクパターンを介して照射するか、あるいは電子線により描画した後、加熱し、次いでこれを現像液、例えば1～10質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液等のアルカリ性水溶液などを用いて現像処理することによって、基板上にホトレジストパターンを形成することができる。
- 15
- 20

- なお、ホトレジストパターンの材料となるホトレジスト組成物としては、特に限定されるものではなく、i線、g線用ホトレジスト組成物、KrF、ArF、F₂等のエキシマレーザー用ホトレジスト組成物、さらにはEB(電子線)用ホトレジスト組成物等、広く一般に用いられるホトレジスト組成物を用いることができる。
- 25

このような中でも特に、ホトレジストパターンを形成した場合、該ホトレジストパターンと本発明被覆形成剤との界面付近にミキシング層を形成しないような

ホトレジスト組成物が好ましい。ミキシング層が形成されると、上記従来技術の欄で記載したように、ディフェクトが発生しやすくなる、さらには基板面内での熱依存性が十数 nm となるなど好ましくない。

5 一般に i 線、g 線用ホトレジスト組成物（例えばノボラック樹脂とナフトキノンジアジド系感光剤を含有するポジ型ホトレジスト組成物、等）を用いた場合には上記の問題が発生するおそれがないので、それらを考慮する必要はないが、エキシマレーザー用ホトレジスト組成物、EB（電子線）用ホトレジスト組成物等の、露光により酸を発生する化合物（酸発生剤）を含有する化学増幅型ホトレジスト組成物を用いた場合は、この酸発生剤から発生する酸によって、被覆形成剤
10 とホトレジストパターンとの界面付近にミキシング層が形成される場合があるため、この点について考慮する必要がある。ミキシング層の形成は、酸発生剤から発生される酸の拡散長（拡散距離）や、添加される塩基性物質の添加量などにより左右される。したがって、エキシマレーザー用ホトレジスト組成物、EB（電子線）用ホトレジスト組成物等を用いる場合、上記ミキシング層が発生しないよ
15 うなホトレジスト組成物を選択して用いるのが望ましい。

次いで、このようなホトレジストパターンを有する基板上に、パターン微細化用被覆形成剤を塗布し被覆する。なお、被覆形成剤を塗布した後に、60～150℃程度の温度で10～90秒間程度、基板にプリベークを施してもよい。

20 被覆方法は従来の熱フロープロセスにおいて通常行われていた方法に従って行うことができる。すなわち、例えばスピナー等により、上記パターン微細化用被覆形成剤の水溶液を基板上に塗布する。

次いで熱処理を行って、被覆形成剤からなる塗膜を熱収縮させる。この塗膜の熱収縮作用により、該塗膜に接するホトレジストパターンが塗膜の熱収縮相当分幅広・広大となり、ホトレジストパターンどうしが互いに近接した状態となつて
25 ホトレジストパターン間の間隔が狭められる。このホトレジストパターン間の間隔は、すなわち、最終的に得られるパターンの径や幅を規定することから、上記したパターン微細化用被覆形成剤からなる塗膜の熱収縮によりホールパターンの径やトレンチパターンの幅を狭小化させることができ、パターンの微小化を行う

ことができる。

加熱温度は、パターン微細化用被覆形成剤からなる塗膜の収縮を起し得る温度であって、パターンの微細化を行うに十分な温度であれば、特に限定されるものでないが、ホトレジストパターンに熱流動を起させない温度で加熱するのが好ましい。ホトレジストパターンに熱流動を起させない温度とは、パターン微細化用被覆形成剤からなる塗膜が形成されてなく、ホトレジストパターンだけを形成した基板を加熱した場合、該ホトレジストパターンに寸法変化（例えば、自発的流動による寸法変化等）を生じさせない温度をいう。このような温度での加熱処理により、プロフィルの良好な微細パターンの形成をより一層効果的に行うことができ、また特にウェーハ面内におけるデューティ比（Duty）比、すなわちウェーハ面内におけるパターン間隔に対する依存性を小さくすることができる等の点において極めて効果的である。現在のホトリソグラフィ技術において用いられる種々のホトレジスト組成物の軟化点等を考慮すると、好ましい加熱処理は通常、80～160℃程度の温度範囲で、ただしホトレジストに熱流動を起さない温度で、30～90秒間程度行われる。

また、パターン微細化用被覆形成剤からなる塗膜の厚さとしては、ホトレジストパターンの高さと同程度あるいはそれを覆う程度の高さが好ましい。

この後、パターン上に残留するパターン微細化用被覆形成剤からなる塗膜は、水系溶剤、好ましくは純水により10～60秒間洗浄することにより除去する。なお、水除去に先立ち、所望によりアルカリ水溶液（例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）、コリンなど）でリンス処理をしてもよい。本発明に係るパターン微細化用被覆形成剤は、水での洗浄除去が容易で、かつ、基板およびホトレジストパターンから完全に除去することができる。

そして基板上に、幅広・広大となったホトレジストパターンの間に画定された、微小化されたパターンを有する基板が得られる。

本発明により得られる微細パターンは、これまでの方法によって得られる解像限界よりもより微細なパターンサイズを有するとともに、良好なプロフィルを有し、所要の要求特性を十分に満足し得る物性を備えたものである。

本発明が適用される技術分野としては、半導体分野に限られず、広く液晶表示素子、磁気ヘッド製造、さらにはマイクロレンズ製造等に用いることが可能である。

5

実施例

次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。なお、配合量は特記しない限り質量%である。

実施例 1

10 アクリル酸とビニルピロリドンを構成成分とするコポリマー（アクリル酸：ビニルピロリドン＝2：1（質量比））98g、およびテトラ（ヒドロキシメチル）グリコールウリル2gを、水1900gに溶解させ、固形分濃度5質量%の被覆形成剤を調製した。

15 基板上にノボラック樹脂およびナフトキノンジアジド系感光剤を構成成分とするポジ型ホトレジスト組成物であるTDMR-AR2000（東京応化工業（株）製）を回転塗布し、90℃で90秒間ベーク処理し、膜厚1.3μmのホトレジスト層を形成した。

20 該ホトレジスト層に対して、露光装置Nikon NSR-2205i14E（ニコン（株）製）を用いて露光処理し、110℃にて90秒間加熱処理を施し、2.38質量%TMAH（テトラメチルアンモニウムヒドロキシド）水溶液を用いて現像処理した。このとき得られたホールパターン寸法（すなわち、ホトレジストパターンがなす間隔）は411.8nmであった。

25 該ホールパターン上に前記被覆形成剤を塗布し、120℃で60秒間加熱処理し、ホトレジストパターンの微細化処理を行った。続いて23℃の純水を用いて被覆形成剤を完全に除去した。そのときのホトレジストパターン（ホールパターン）の寸法は231.2nmであった。

実施例 2

アクリル酸とビニルピロリドンを構成成分とするコポリマー（アクリル酸：ビ

ニルピロリドン＝2：1（質量比））98 g、およびテトラ（ヒドロキシメチル）グリコールウリル2 gを、水400 gに溶解させ、固形分濃度20質量％の被覆形成剤を調製した。

5 基板上にエキシマレーザー用ホトレジスト組成物であるDP-TF010PM（東京応化工業（株）製）を回転塗布し、130℃で150秒間ベーク処理し、膜厚3.0 μmのホトレジスト層を形成した。

該ホトレジスト層に対して、露光装置FPA3000EX3（キャノン（株）製）を用いて露光処理し、120℃にて150秒間加熱処理を施し、2.38質量％TMAH水溶液を用いて現像処理した。このとき得られたホールパターン寸法（すなわち、ホトレジストパターンがなす間隔）は202.2 nmであった。

10 該ホールパターン上に前記被覆形成剤を塗布し、120℃で60秒間加熱処理し、ホトレジストパターンの微細化処理を行った。続いて23℃の純水を用いて被覆形成剤を完全に除去した。そのときのホトレジストパターン（ホールパターン）の寸法は138.5 nmであった。

15

実施例3

アクリル酸とビニルピロリドンを構成成分とするコポリマー（アクリル酸：ビニルピロリドン＝2：1（質量比））98 g、およびテトラ（ヒドロキシメチル）グリコールウリル2 gを、水400 gに溶解させ、固形分濃度20質量％の被覆形成剤を調製した。

20 基板上に電子線用ホトレジスト組成物であるEP-TF004EL（東京応化工業（株）製）を回転塗布し、150℃で300秒間ベーク処理し、膜厚2.0 μmのホトレジスト層を形成した。

該ホトレジスト層に対して、描画装置HL-800D（（株）日立製作所製）を用いて描画処理し、140℃にて300秒間加熱処理を施し、2.38質量％TMAH水溶液を用いて現像処理した。このとき得られたホールパターン寸法（すなわち、ホトレジストパターンがなす間隔）は234.8 nmであった。

25 該ホールパターン上に前記被覆形成剤を塗布し、120℃で60秒間加熱処理し、ホトレジストパターンの微細化処理を行った。続いて23℃の純水を用いて

被覆形成剤を完全に除去した。そのときのホトレジストパターン（ホールパターン）の寸法は172.6nmであった。

比較例 1

- 実施例1において、被覆形成剤としてポリビニルアルコールの5質量%水溶液を用いた以外は、実施例1と同様の方法でホトレジストパターン形成したところ、
23℃の純水での除去処理によっても被覆形成剤を完全に除去することができず、
目視で確認できる残留物が基板上に残存した。

比較例 2

- 実施例2において、被覆形成剤を用いなかった以外は、実施例2と同様にして
ホトレジストパターンを形成した。すなわち、実施例2において、基板上のホトレジスト層を2.38質量%TMAH水溶液を用いて現像処理し、ホールパターン（パターン寸法202.2nm）を形成した後、被覆形成剤を塗布することなく、そのまま該基板を120℃で60秒間加熱処理した。その結果、ホトレジストパターン（ホールパターン）の寸法に変化はみられず、パターンの微細化ができなかった。

産業上の利用可能性

- 以上のように、本発明のパターン微細化用被覆形成剤および微細パターンの形成方法は、パターン寸法の制御性に優れるとともに、パターン微細化用被覆形成剤（塗膜）の除去性に優れ、かつ、良好なプロフィルおよび半導体デバイスにおける要求特性を備えた微細パターンの形成に有用である。

請 求 の 範 囲

1. ホトレジストパターンを有する基板上に被覆され、その熱収縮作用を利用してホトレジストパターン間の間隔を狭小せしめた後、当該被覆を実質的に完全
5 完全に除去して微細パターンを形成するために使用される被覆形成剤であって、
(a) 水溶性ポリマーと、(b) その構造中に少なくとも1個の窒素原子を有する水溶性架橋剤を含有することを特徴とするパターン微細化用被覆形成剤。
2. (a) 成分がアクリル系ポリマー、ビニル系ポリマー、およびセルロース系ポリマーの中から選ばれる少なくとも1種である、請求項1記載のパターン微
10 細化用被覆形成剤。
3. (b) 成分がトリアジン系誘導体、グリコールウリル誘導体、および尿素系誘導体の中から選ばれる少なくとも1種である、請求項1記載のパターン微細化用被覆形成剤。
4. 被覆形成剤が濃度3～50質量%の水溶液である、請求項1記載のパター
15 ーン微細化用被覆形成剤。
5. 被覆形成剤（固形分）中に、(a) 成分を1～99質量%、(b) 成分を1～99質量%含有する、請求項1記載のパターン微細化用被覆形成剤。
6. 被覆形成剤（固形分）中に、(a) 成分を40～99質量%、(b) 成分を1～60質量%含有する、請求項1記載のパターン微細化用被覆形成剤。
- 20 7. ホトレジストパターンを有する基板上に、請求項1記載のパターン微細化用被覆形成剤を被覆した後、熱処理により該被覆形成剤を熱収縮させ、この熱収縮作用によりホトレジストパターン間の間隔を狭小せしめ、次いで上記パターン微細化用被覆形成剤を実質的に完全に除去する工程を含む、微細パターンの形成方法。
- 25 8. 熱処理を、基板上のホトレジストパターンに熱流動を起させない温度で行う、請求項7記載の微細パターンの形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/JP02/13601

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ G03F7/40, H01L21/027

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ G03F7/40, H01L21/027

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-109165 A (Clariant (Japan) Kabushiki Kaisha), 20 April, 2001 (20.04.01), Full text; all drawings & WO 01/25854 A1	1-8
X	EP 1152036 A1 (CLARIANT INTERNATIONAL LTD.), 07 November, 2001 (07.11.01), Full text & JP 2001-19860 A & WO 01/00735 A1	1-8
X	US 6319853 B1 (Mitsubishi Denki Kabushiki Kaisha), 20 November, 2001 (20.11.01), Full text; all drawings & JP 11-204399 A	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search
03 February, 2003 (03.02.03)

Date of mailing of the international search report
18 February, 2003 (18.02.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP02/13601

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5858620 A1 (Mitsubishi Denki Kabushiki Kaisha), 12 January, 1999 (12.01.99), Full text; all drawings & JP 10-73927 A	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G03F7/40, H01L21/027

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G03F7/40, H01L21/027

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2002年
日本国実用新案登録公報	1996-2002年
日本国登録実用新案公報	1994-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2001-109165 A (クラリアント ジャパン 株式会社) 2001. 04. 20, 全文全図, & WO 01/25854 A1	1-8
X	EP 1152036 A1 (CLARIANT INTERNATIONAL LTD.) 2001. 11. 07, 全文, & JP 2001-19860 A & WO 01/00735 A1	1-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03. 02. 03

国際調査報告の発送日

18.02.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 佳与子



2M

9019

電話番号 03-3581-1101 内線 3273

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	US 6319853 B1 (Mitsubishi Denki Kabushiki Kaish a) 2001. 11. 20, 全文全図, & JP 11-204399 A	1-8
X	US 5858620 A1 (Mitsubishi Denki Kabushiki Kaish a) 1999. 01. 12, 全文全図, & JP 10-73927 A	1-8